



TITLE:

<大学の研究・動向>結晶配向制御による高温超伝導線の高性能化

AUTHOR(S):

土井, 俊哉; 堀井, 滋

CITATION:

土井, 俊哉 ...[et al]. <大学の研究・動向>結晶配向制御による高温超伝導線の高性能化. Cue 2017, 38: 3-7

ISSUE DATE:

2017-09

URL:

<https://doi.org/10.14989/227451>

RIGHT:

大学の研究・動向

結晶配向制御による高温超伝導線の高性能化

エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻
エネルギー材料学講座 エネルギー応用基礎学分野

教授 土 井 俊 哉
准教授 堀 井 滋

1. はじめに

超伝導物質（超伝導体）は冷却することで電気抵抗がゼロとなる画期的な物質です。この性質を使うことによって強力で安定な磁場を発生することが可能になり、核磁気共鳴画像装置（MRI）、核磁気共鳴装置（NMR）、粒子加速器、超伝導磁気浮上列車などの様々な製品が作り出されています。現状はニオブチタン合金（NbTi）と Nb₃Sn 金属間化合物を使用した電線（超伝導線）を用いて強力な磁場を発生するマグネットを作製し、これらの実用製品が作られています。しかしながら NbTi、Nb₃Sn の超伝導臨界温度は 9.8 K、18.3 K と極めて低く、これらの製品は高価で資源的制約の大きい液体ヘリウムを使って冷却して運転する必要があるため、運転コストが高く、極めて限られた分野でしか利用されていません。

しかし 1987 年以降、臨界温度が高い超伝導物質が続々と発見され、現在では液体窒素（沸点 77.3 K）による冷却で超伝導状態が実現できる高温超伝導体が多数存在しています（YBa₂Cu₃O₇、GdBa₂Cu₃O₇、EuBa₂Cu₃O₇、SmBa₂Cu₃O₇、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀、Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀、TlBa₂Ca₂Cu₃O₉、HgBa₂Ca₂Cu₃O₉ など）。これらの高温超伝導体を用いた電線（高温超伝導線）が実用化されれば、入手が容易で安価な液体窒素に漬けて冷却するだけで電気抵抗ゼロの状態になるので、従来は冷却コストが掛かりすぎるためにその使用が断念されていた電気機器に対しても超伝導線の使用が広がることが確実視されています。

高温超伝導体の実効的臨界磁場（不可逆磁場）はその結晶構造（内部の電子状態）に強く依存するため、高温超伝導線開発の対象物質は RBa₂Cu₃O₇（RBCO、R は Y、Gd などの希土類元素）にほぼ収斂しています。RBCO は 77 K での不可逆磁場が高く、高磁場中でも高い臨界電流密度（ J_c ）を有していることから様々な電力機器への応用が期待されています。しかしながら RBCO は結晶同士のなす角が 10° 以上になると J_c が急激に低下するという欠点を持っています。それ故、実用的な J_c を有する RBCO 超伝導線を得るためには単結晶のように RBCO 結晶の a 軸、 b 軸、 c 軸の向きを全て揃えた（3 軸配向）状態を実現しなければなりません。超伝導物質をマグネットなどに利用する際には、数百 m ～ 1 km 程度の長さの超伝導線が必要となるので、つまり RBCO を用いた高温超伝導線を実用化するためには数百 m もの長さに渡って RBCO 結晶を 3 軸配向させなければならないことになります。

この難題を解決するために、半導体分野で発展した薄膜作製技法、エピタキシャル成長技術を用いて金属テープ上に 3 軸配向した高温超伝導薄膜を作製する手法が考案され、研究開発が進められています。RBCO 薄膜を 3 軸配向させる方法は大きく分けて 2 種類あります。まず初めに、ハステロイテープ上に斜め方向からイオンビームを照射しながら 2 軸配向した酸化物バッファ層を形成してテンプレート層（半導体デバイスにおける単結晶基板の役割を果たす層）とする方法（IBAD 法）[1] が考案され、次に金属板に適切な条件で圧延と熱処理を施して金属結晶方位を 3 軸とも揃えたテープをテンプレートとして使用する手法（集合組織金属基板法）[2] が提案されました。何れの手法を用いた高温超伝導線もそ

の研究開発は比較的順調に進み、現在では複数の線材メーカーから数百 m 長の高温超伝導線が市販されるに至っています。そして最近ではこれら市販の高温超伝導線を用いた超伝導機器の開発も盛んに行われており、技術的・性能的には高温超伝導線はほぼ実用レベルに到達したと考えられます [3-5]。しかしながら、高温超伝導線の販売価格は実用超伝導機器で使用されている NbTi 合金線に比べて 2 桁程度も高いため、まだ実製品に受け入れられる状況にはありません。

図 1 (a)、(b) に IBAD 法および集合組織金属基板法で製造された市販高温超伝導線の概略構造を示します。IBAD 線では基材として成膜時の高温引張強度を高く保つ必要があることとバッファ層物質との熱膨張率差を考慮して、Ni 基耐熱合金の 1 つである Hastelloy[®] が使用され、その上に反応（拡散）防止層として Al_2O_3 と Y_2O_3 等の酸化物がスパッタリング法などによって堆積されます。その上に Ar イオンビームをテープ面に 45° の角度で照射しながらイオンビームスパッタ法で MgO を成膜することで、全ての MgO 結晶の結晶方位を $2\sim 5^\circ$ 以内に揃えた MgO 層を形成し、3 軸配向のテンプレート層としています。この単結晶的な（3 軸配向した） MgO の上にスパッタリング法やレーザー蒸着法によって MgO をホモエピタキシャル成長、その上に LaMnO_3 や CeO_2 等の酸化物をバッファ層としてヘテロエピタキシャル成長させ、その上に RBCO 高温超伝導体を $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 厚ヘテロエピタキシャル成長させることで 3 軸配向させた RBCO 高温超伝導層を形成しています。更にその上に保護層として Ag 層と $40\sim 100\ \mu\text{m}$ 厚の Cu 層が形成されます。常伝導状態の RBCO は $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の抵抗率を有する為、RBCO 高温超伝導層中に何らかの要因で局部的に超伝導状態が破れて抵抗が発生した部分が生じた場合、大きなジュール熱が発生して超伝導線が溶断するので、この抵抗の低い保護層（安定化層と呼ぶ）に電流をバイパスさせて、短時間に大きなジュール熱が発生しないようにしています。また、図 1 (b) に示した集合組織金属基板法で作製した高温超伝導線では、5% 程度の W を添加した Ni 合金に冷間圧延と熱処理を施すことで、金属結晶の $\{100\}$ 面をテープ面にかつ $\langle 001 \rangle$ 方向を長手方向にどちらも $4\sim 7^\circ$ 以内に平行に揃えた Ni-W テープを基材に使用しています。その上にスパッタリング法などによって Y_2O_3 、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)、 CeO_2 を順にヘテロエピタキシャル成長させたバッファ層を形成し、その上に金属有機化合物分解法 (MOD 法) により RBCO 高温超伝導体をヘテロエピタキシャル成長させています。そしてその上に IBAD 法と同様に Ag と Cu 層を形成して、高温超伝導線として完成させています。

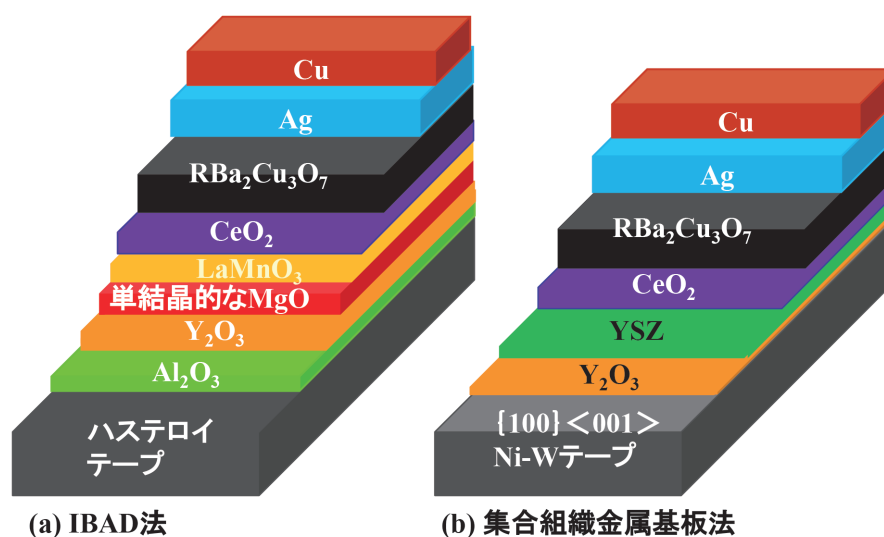


図 1 現在市販されている高温超伝導線の断面構造

どちらの高温超伝導線も多量のレアメタルと貴金属 (Ag) を使用していることから、量産時においても価格は十分に下がらないことが容易に想像できます。更に、IBAD 法では 3 軸配向テンプレート層を形成する為に、イオンビームを使った真空中の成膜が必須であることから、製造コストの大幅な低減も本質的に難しいと思われます。一方、集合組織金属基板法は基材テープの金属結晶を冷間圧延と熱処理のみの簡単な方法で 3 軸配向させる為、将来的には全ての製造工程を MOD 法などの常圧下で実施できる可能性があり、工業生産により適した手法であると考えられます。つまり、レアメタルと Ag を使用せずに、集合組織金属基板法によって RBCO 線を作製することに成功すれば、高温超伝導線の大幅な価格低減が期待できます。

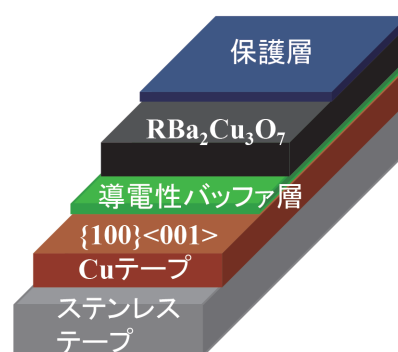


図2 低コスト高温超伝導線の概略構造

2. 低コスト高温超伝導線

2.1 低コスト高温超伝導線の構造

そこで我々は {100}<001> 圧延再結晶集合組織 Cu テープ上に導電性バッファ層を介して RBCO 層を形成することで、レアメタルと Ag を使用しない低価格な高温超伝導線の開発を進めています。図2に我々が提案している低コスト型高温超伝導線の概略構造を示します。実用超伝導線においては、超伝導層に何らかの擾乱が発生して部分的に超伝導状態が破れた際に、電流をバイパスさせてその部分を超伝導状態に復帰させるための安定化層が必須です。安定化層に用いる金属の抵抗は小さい程好ましいので、Cu もしくは Ag のみが候補となりますが、コストを考えると Ag を用いることは非現実的です。現在市販されている IBAD 線、RABiTS 線では基材金属テープの電気抵抗が高く安定化層の役割を担うことはできない為、RBCO 層上に Cu 層を形成せざるを得ませんが、酸素透過性の問題からまず数 μm 厚の Ag 層を形成した後に Cu 層を形成しなければなりません。この Ag の素材価格と Ag および Cu 層の製造コストは市販高温超伝導線の価格の中でかなりのウェイトを占めていると予想されます。図2に示す様に 3 軸配向テンプレートとして {100}<001> 集合組織を有する純 Cu テープを使用し、バッファ層を導電性物質とすることができれば、基材の Cu テープに安定化層の役割も兼ねさせることができます。つまり、高価な Ag やレアメタルを多量に用いる必要のない低コスト REBCO 線の作製が可能になると考えられます。Cu テープの 3 軸配向は通常の圧延と熱処理のみで得られるため、3 軸結晶配向層 (テンプレート層) を得るために真空プロセスを必要としません。従って、MOD 法やミスト CVD 法などの

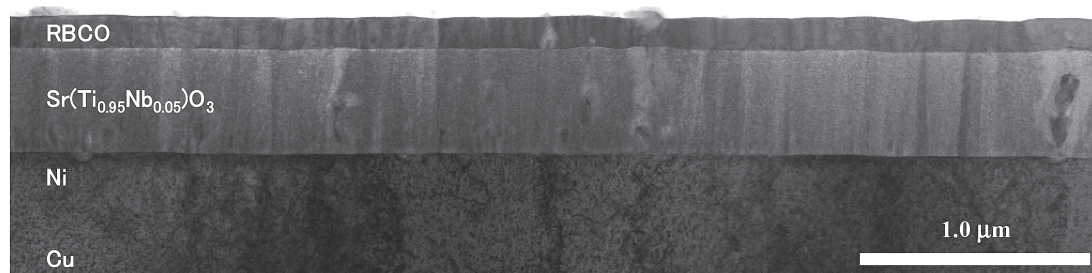


図3 RBCO/Sr(Ti_{0.95}Nb_{0.05})O₃/Ni/Cu テープ試料断面の透過型電子顕微鏡観察結果

ような常圧プロセスで導電性バッファ層およびRBCO 超伝導層をエピタキシャル成長させることができれば、素材費も製造費も低く抑えた高温超伝導線の製造が可能になります。この新規構造では Hastelloy や Ni-W 合金に比べて価格が 2 桁程度安いステンレステープによって、超伝導線の機械的強度を保つことにしています。

2.2 研究開発の現状

廉価な高温超伝導線を作製するためには酸化物である RBCO 高温超伝導体を酸化され易い金属 Cu 上にヘテロエピタキシャル成長させる必要があります。RBCO の成長は酸化雰囲気中、800℃ 程度の高温で行う必要があるため、ダイレクトに成長させると Cu テープは簡単に酸化されて界面に CuO が形成されてしまいます。また基材である Cu テープと RBCO が激しく反応してしまいます。その為、両者の間にバッファ層が必要となります。このバッファ層には Cu および希土類元素 R、Ba、酸素の拡散をブロックすることが求められるだけでなく、Cu の上に自身がヘテロエピタキシャル成長し、そのバッファ層の上に RBCO がヘテロエピタキシャル成長できるものでなくてはなりません。RBCO 層の成長がかなり酸化性の強い条件下で実施されねばならないので、バッファ層は酸化物から選ばれることになります。しかしながら、酸化されやすい Cu テープ上に、Cu テープとの界面に CuO を生成させずにヘテロエピタキシャル成長するバッファ層物質は少なく、また更に導電性を有する必要があるため、その候補はかなり限られてしまいます。我々は、様々なバッファ層物質とそれらの組合せを詳細に検討した結果、Ni と $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ の 2 層バッファ構造が有望であることを見出しました。

図 3 に、SUS316 と貼合せた $[100]\langle 001 \rangle$ 集合組織 Cu テープ上に、0.5 μm の Ni をめっき法で、0.4 μm の $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_3$ をパルスレーザー蒸着法、0.2 μm の RBCO をパルスレーザー蒸着法(図 4)で、順にヘテロエピタキシャル成長させた試料断面の透過型電子顕微鏡観察結果を示しました。各層同士の界面が明瞭に観察されていて、各層間で構成元素の拡散や化学反応は生じていないことが確認できます。また、各層の電子線回折結果から、

$(001)_{\text{Cu}} // (001)_{\text{Ni}} // (001)_{\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_3} // (001)_{\text{RBCO}}$

かつ $[100]_{\text{Cu}} // [100]_{\text{Ni}} // [100]_{\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_3} // [100]_{\text{RBCO}}$

の方位関係を保って、エピタキシャル成長していることが確認できました。また、X 線回折測定および電子線後方散乱回折測定結果から、最上層の RBCO は 90% 以上の結晶粒の方位が $\pm 3^\circ$ 以内に揃っている(3 軸配向している)ことが確認できました。バッファ層の抵抗率を直接測ることはできませんが、同一条件で絶縁性の MgO 単結晶基板にヘテロエピタキシャル成長させた $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_3$ 薄膜の導電率は $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ と良好であることが確認できています。この試料を液体窒素に浸漬して 77 K にて電気抵抗ゼロで流れる電流の電流密度を測定したところ、20,000 A/ mm^2 以上に達しており、市販の高温超伝導線と同等レベルであることが確認できました。

現在、科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発事業の支援を受け、「高効率エネルギー機器システム実現のための先進的産業用電気機器の開発」プロジェクトの中で、電力中央研究所、物質・材料研究機構、青山学院大学と共同で、「低コスト

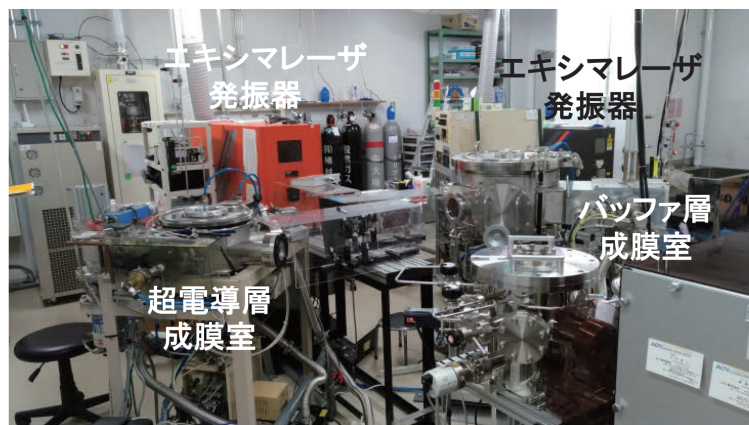


図 4 パルスレーザー蒸着装置の外観

高温超伝導線材」という課題名で研究開発を推進しています。本研究課題では、全てのバッファ層および高温超伝導層を常圧下で製造するための新規製造法の開発や長尺線製造が可能であることの実証、および機器設計に必要な各種の超伝導線特性データの収集に取り組み、H33 年度からの製品化を目指しています。

3. おわりに

本稿では、我々の研究室で取り組んでいる研究課題の1つである高温超伝導線について紹介させていただきました。半導体分野では、単結晶薄膜であることが当たり前であり、その為に基板には適切な単結晶が必要です。一般的に電子材料は多結晶よりも単結晶の物の方が高特性ですが、全ての電子材料に適した単結晶基板が開発されているわけではありません。また単結晶は高価であり、大きなサイズの単結晶を作製することは簡単ではありません。そこで、単結晶基板を用いずに単結晶に近い薄膜を作製することができれば、安価に性能向上を実現できる可能性があります。我々は、高温超伝導線以外にもガラス基板上での透明導電膜や多結晶 Si 薄膜、金属板上での熱電材料や太陽電池などの結晶配向制御も試みており、どこかに新しい展開が無いか模索中です。

今後とも、皆様のご指導、ご鞭撻をお願い申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. **60**, 1992, p.769.
- [2] 土井俊哉、東山和寿、応用物理、第 65 巻、1996、p.372.
- [3] 例えば、塩原融、電気学会誌、第 134 巻、2014、p.540.
- [4] 雨宮尚之、中村武恒、cue No.36、2016、p.3.
- [5] http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2016/160527_3.html.